

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama  
Sidang 1992/93

Oktober/November 1992

KOE 352 - Spektroskopi Organik

Masa : (3 jam)

---

Jawab sebarang LIMA soalan.

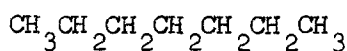
Hanya LIMA jawapan pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

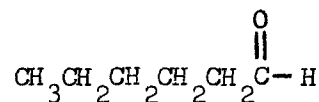
Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (14 muka surat).

---

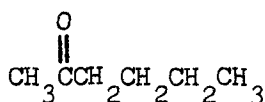
1. Spektrum-spektrum jisim IA hingga IE adalah bagi lima sebatian organik yang mempunyai berat jisim lebih kurang 100. Nama serta struktur masing-masing adalah seperti di bawah.



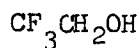
n-heptana



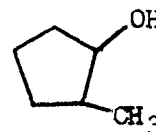
heksanal



2-heksanon



2,2,2-trifluoro-  
etanol



2-metilsiklo-  
pentanol

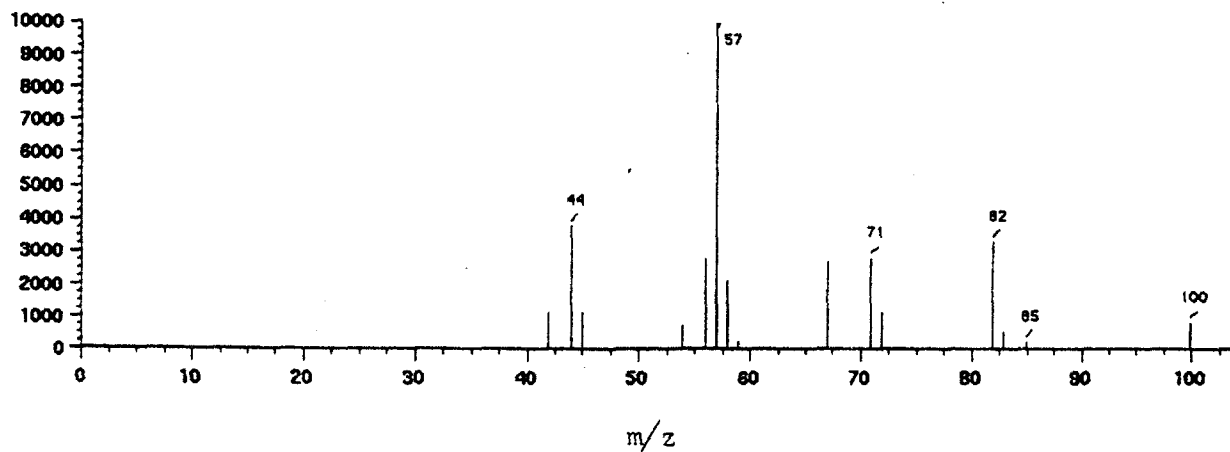
- (a) Kaitkan spektrum-spektrum tersebut dengan struktur-struktur di atas.
- (b) Nyatakan struktur kation yang memberikan puncak asas (puncak tertinggi) di dalam setiap spektrum.

(20 markah)

...2/-

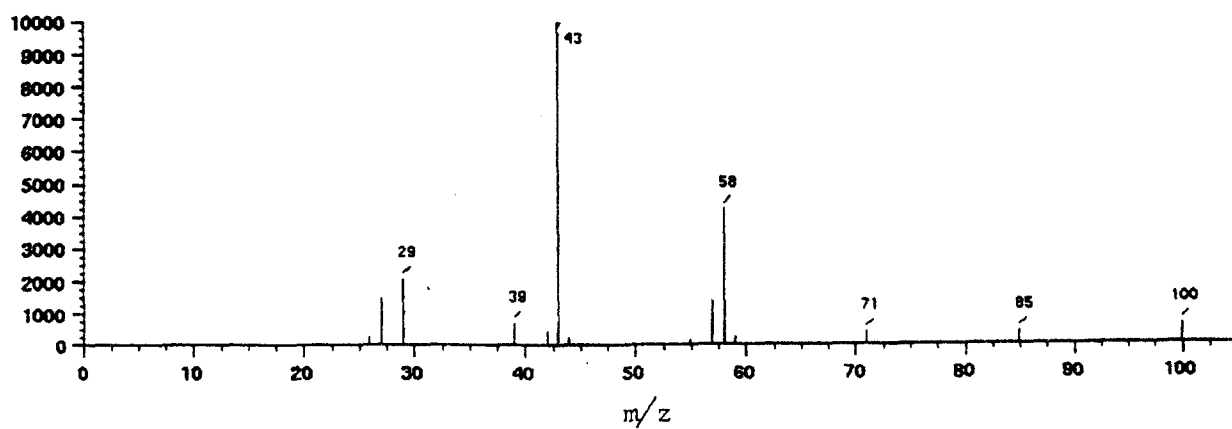
SPEKTRUM I A

kelimpahan



SPEKTRUM I B

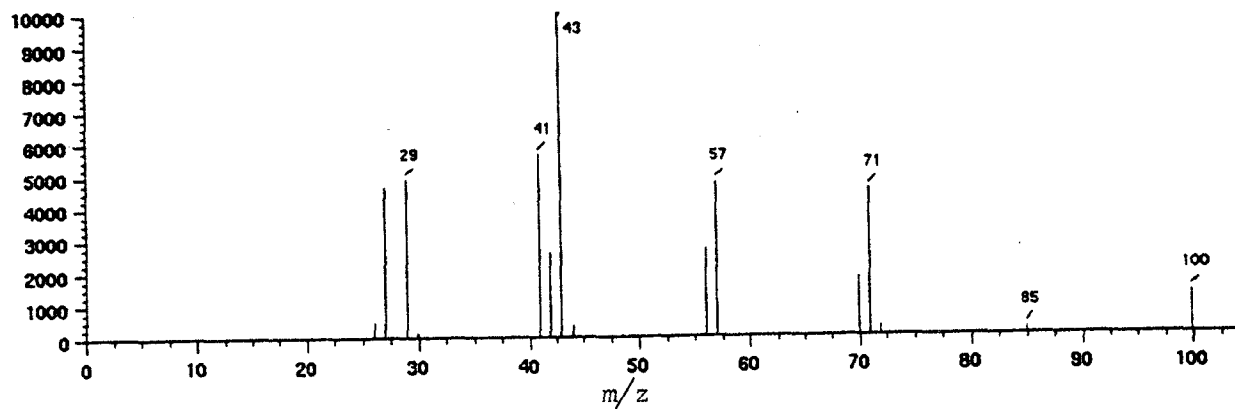
kelimpahan



...3/-

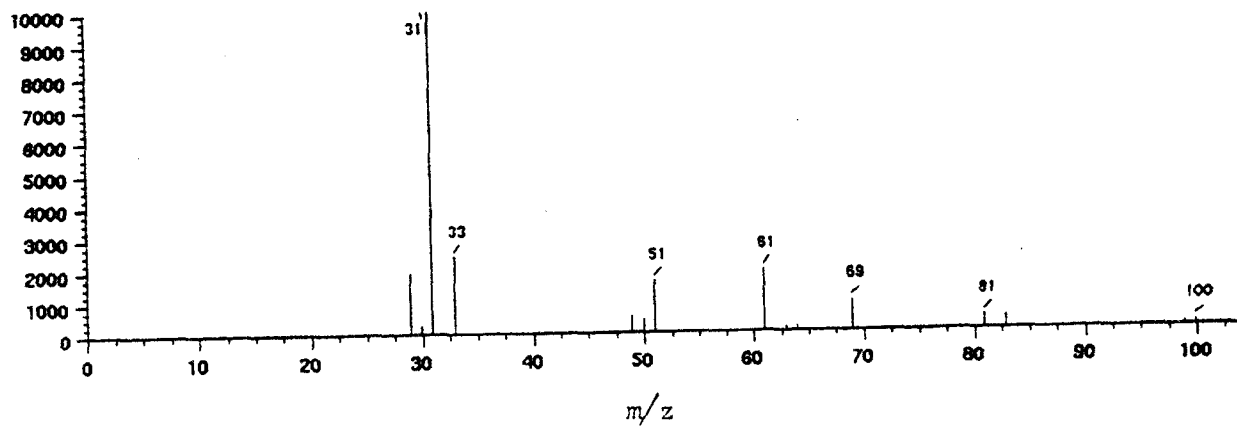
kelimpahan

SPEKTRUM IC



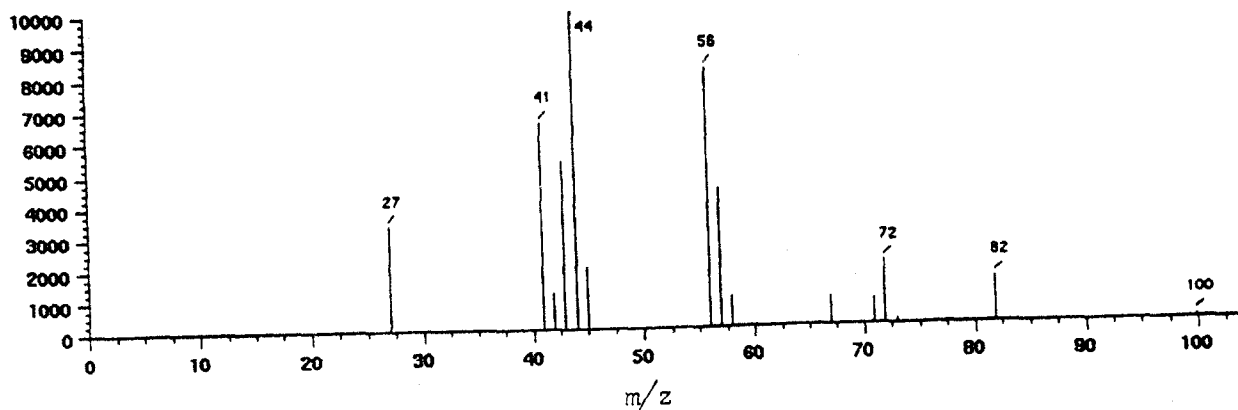
kelimpahan

SPEKTRUM ID



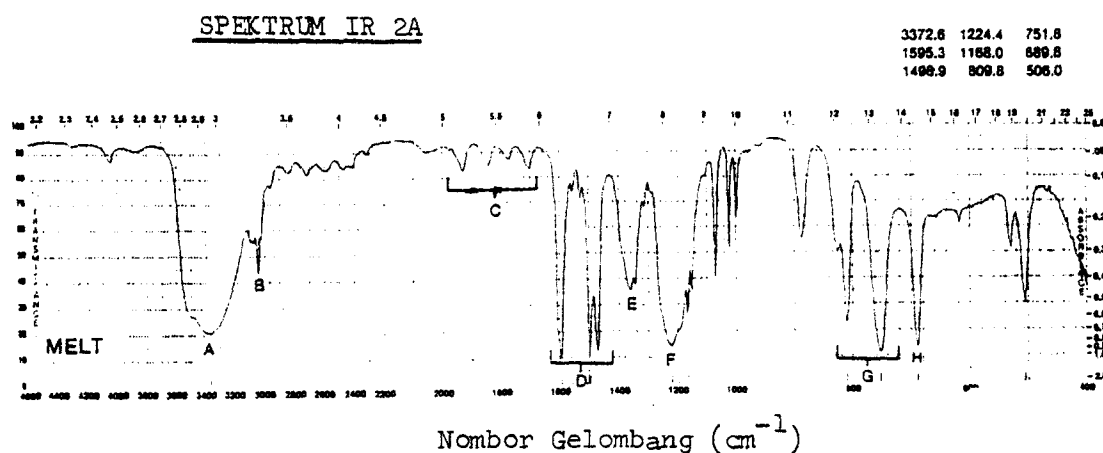
kelimpahan

SPEKTRUM IE

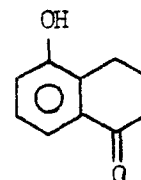
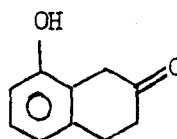
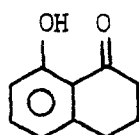


2. (a) Spektrum Inframerah 2A adalah bagi satu sebatian organik yang mempunyai formula molekul  $C_6H_6O$ . Tentukan struktur sebatian ini dan nyatakan jenis getaran bagi setiap jalur yang ditandakan A hingga H.

(10 markah)



- (b) Suatu sebatian X diramalkan mempunyai salah satu daripada struktur-struktur berikut:



Spektrum Inframerah yang diambil bagi sebatian ini memberikan jalur-jalur utama pada  $1685\text{ cm}^{-1}$  dan  $3360\text{ cm}^{-1}$ . Berdasarkan nilai ini, ramalkan struktur tepat sebatian X dan berikan penjelasan di atas pilihan anda itu.

(5 markah)

...5/-

(c) Terangkan dengan ringkas jenis-jenis jalur yang disenaraikan di bawah, yang boleh dilihat di dalam sesuatu spektrum Inframerah.

- (i) perenggangan simetri (3-atom)
- (ii) pengguntingan (3-atom)
- (iii) pembengkokan luar satah-kipas (3-atom)
- (iv) jalur-jalur overton
- (v) jalur-jalur kombinasi

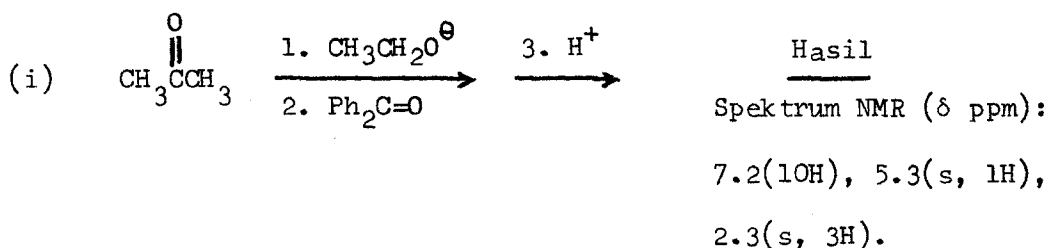
(5 markah)

3. (a) Terangkan dengan jelas teori NMR. Anda harus sertakan maklumat-maklumat berikut.

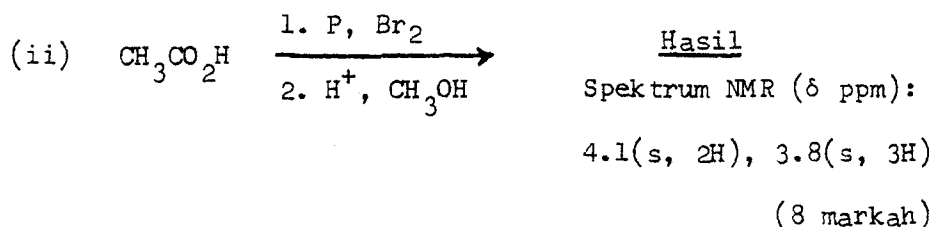
- (i) Jenis nukleus yang boleh menghasilkan spektrum NMR.
- (ii) Bagaimana terbitnya penyerapan frekuensi-radio.
- (iii) Kesan-kesan yang menerbitkan anjakan kimia.
- (iv) Pengkupelan spin-spin (bagi proton-proton sahaja).

(12 markah)

(b) Struktur hasil tindak-tindak balas berikut boleh ditentukan dengan bantuan spektrum NMR masing-masing. Lukiskan struktur hasil tindak-tindak balas ini.

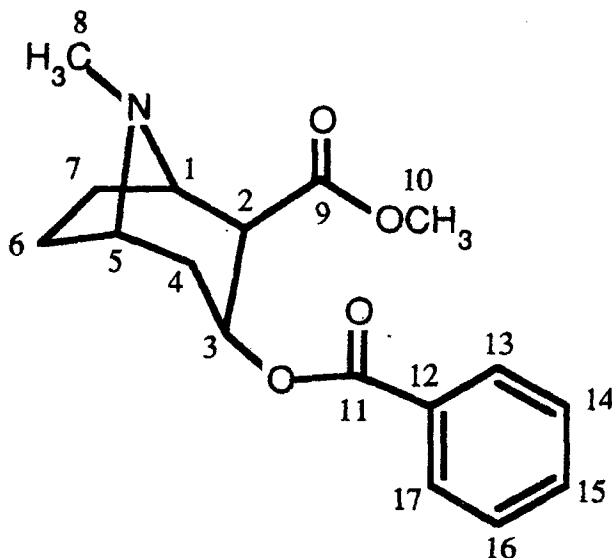


...6/-



4. (a) Kokaina adalah suatu dadah yang didapati dari daun koka.

Strukturanya adalah:



Spektrum  $^{13}\text{C}$  NMR bagi kokaina ini adalah seperti yang tersenarai di bawah:

Beberapa isyarat telah diperuntukkan kepada karbon-karbon mengikut penomboran di atas. Lengkapkan peruntukan isyarat di bawah dengan karbon-karbon di dalam kokaina yang belum ditentukan lagi.

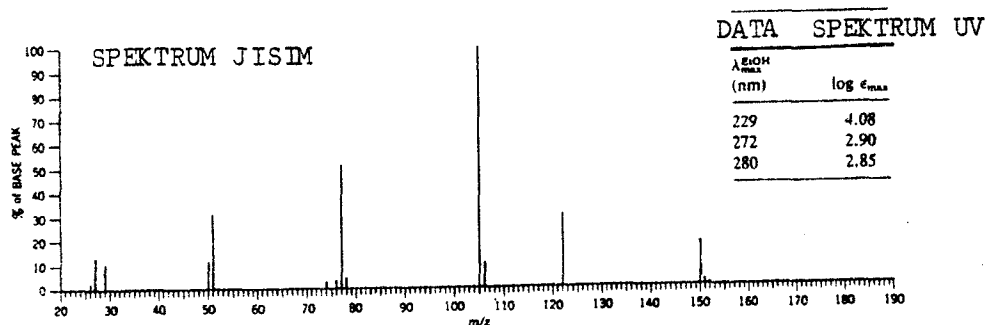
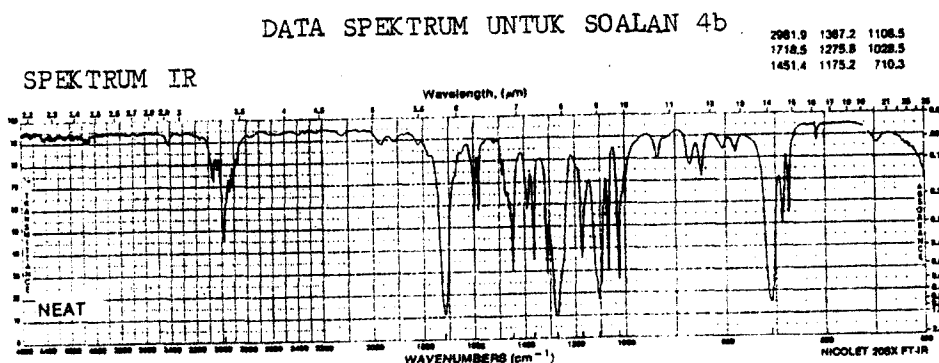
25.8(t)-2 karbon	62.1(d)	C-17,C-13=131.0(d)-2 karbon
C-4=35.9(t)	C-5=65.4(d)	133.6(d)
41.4(q)	67.5(d)	C-11=167.1(s)
50.8(d)	129.1(d)-2 karbon	171.6(s)
51.5(q)	130.5(s)	

(10 markah)

...7/-

- (b) Tentukan struktur sebatian dari data-data spektrum-spektrum IR, MS, UV,  $^{13}\text{C}$  NMR dan  $^1\text{H}$  NMR ini. Nyatakan dengan jelas bagaimana struktur ini anda perolehi.

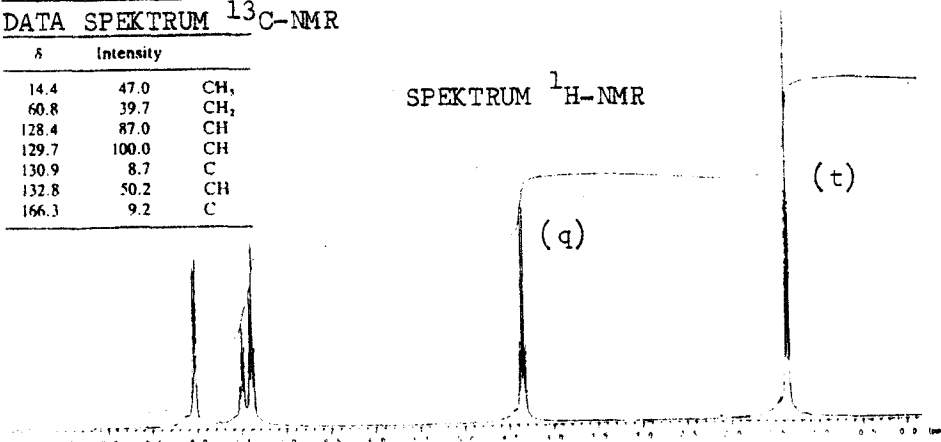
(10 markah)



DATA SPEKTRUM  $^{13}\text{C}$ -NMR

$\delta$	Intensity	
14.4	47.0	CH <sub>3</sub>
60.8	39.7	CH <sub>2</sub>
128.4	87.0	CH
129.7	100.0	CH
130.9	8.7	C
132.8	50.2	CH
166.3	9.2	C

SPEKTRUM  $^1\text{H}$ -NMR



5. Terangkan istilah-istilah berikut. Gunakan contoh jika perlu.

- (a) Anjakan hipsokrom
- (b) Frekuensi Larmor
- (c) Ion molekul
- (d) Kelimpahan relatif
- (e) Kesan anisotropi di dalam NMR
- (f) Kon pemerisaian
- (g) Kromofor
- (h) Reputan bebas aruhan (FID)
- (i) Sebatian-sebatian heteroaromatik
- (j) Sistem spin  $AB_2$

(20 markah)

6. Limonena yang didapati dari buah limau boleh dihasilkan di dalam makmal melalui beberapa langkah sintesis bermula dari toluena. Langkah-langkah sintesis tersebut ditunjukkan di bawah tetapi beberapa struktur sebatian perantaraan tidak ditunjukkan dan hanya diwakili dengan nama sebatian-sebatian: K, L, M, N, O.

Walau bagaimanapun, beberapa spektrum bagi sebatian-sebatian ini diberikan di bawah yang membolehkan anda menentukan struktur mereka. Sila lengkapkan langkah-langkah tindak balas sintesis limonena ini.

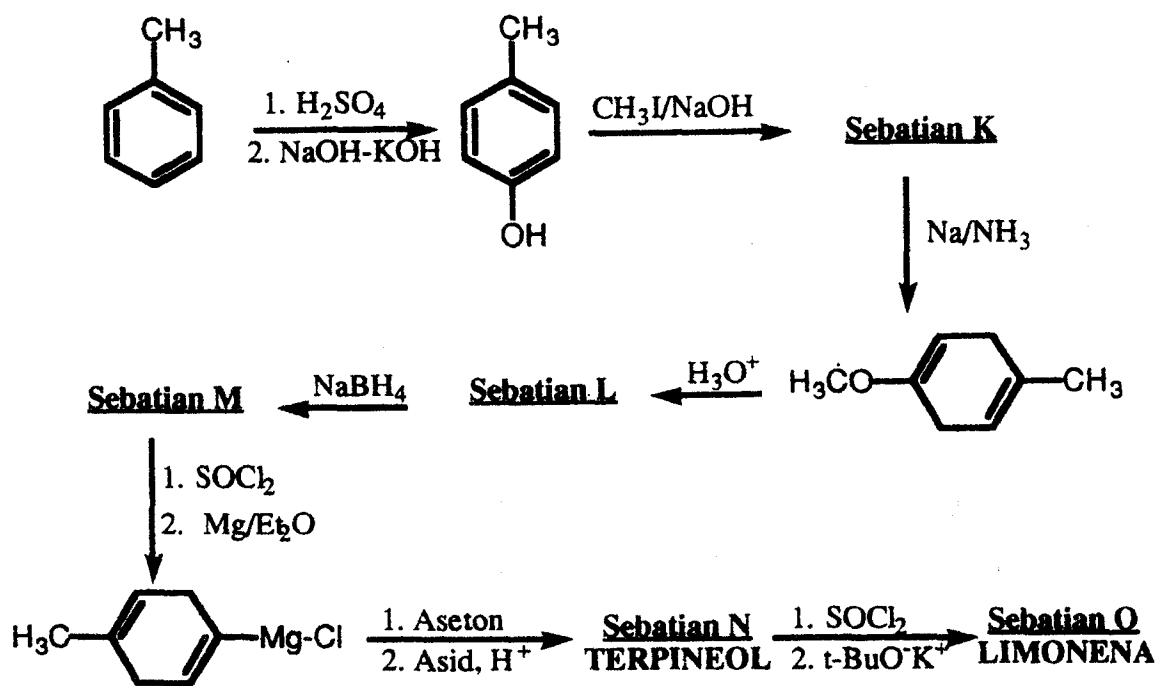
Bersambung di muka surat 9....

...9/-



Untuk Soalan 6.

**LANGKAH SINTESIS LIMONENA**



Bersambung di muka surat 11....

...10/-

Data-data Spektrum untuk Soalan 6

1. Sebatian K

Spektrum jisim:  $m/z$  (% keamatan); 122 (100%,  $M^+$ ), 121 (45%),  
107 (30%), 91 (20%), 77 (25%), 65 (8%).

2. Sebatian L (Formula,  $C_7H_{10}O$ )

Spektrum IR:  $cm^{-1}$ ; 3029 (w), 2985 (m),  
2890 (w), 1714 (vs), 1630 (m).

3. Sebatian M

Spektrum  $^1H$ -NMR:  $\delta$  ppm; 1.63 (3H, s), 1.5 - 2.1 (6H, m)  
3.8 (1H, d), 4.3 (1H, d, hilang apabila  $D_2O$   
ditambah), 5.6 (1H, t).

4. Sebatian N (Terpineol - suatu alkohol)

Spektrum  $^{13}C$ -NMR: 23.1 (q), 23.6 (t), 25.9 (t), 26.7 (q)  
27.1 (q), 30.9 (t), 44.6 (d)  
71.9 (s), 120.7 (d), 132.9 (s)

5. Sebatian O: Limonena

Spektrum IR ( $cm^{-1}$ ): 3100 (w), 2850 (s), 1640 (m)  
1430 (m), 880 (s), 795 (m).

Spektrum  $^{13}C$ -NMR: 20.5 (q), 23.8 (q), 28.0 (t),  
30.6 (t), 30.9 (t), 41.2 (d),  
108.4 (t), 120.8 (d), 133.2 (s),  
149.7 (s).

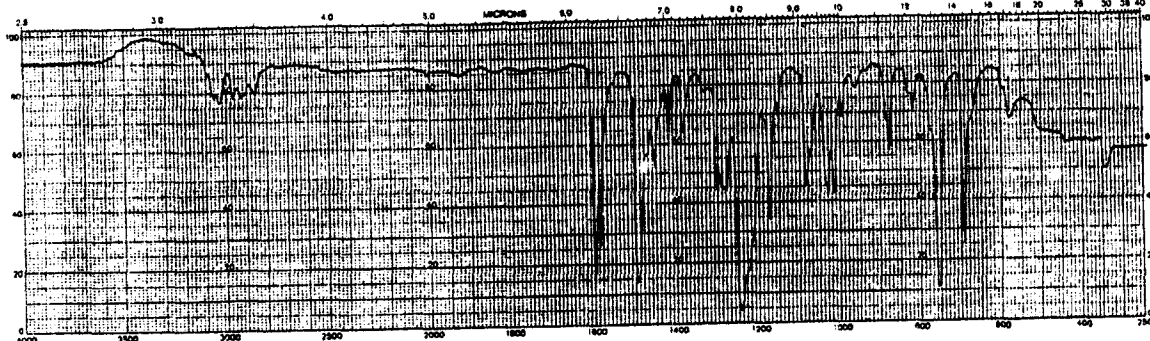
...11/-

7. Set-set spektrum berikut adalah untuk dua sebatian organik 7A dan 7B. Tentukan struktur kedua-dua sebatian ini dengan memberi penjelasan bagaimana anda merumuskan struktur-struktur tersebut.

(20 markah)

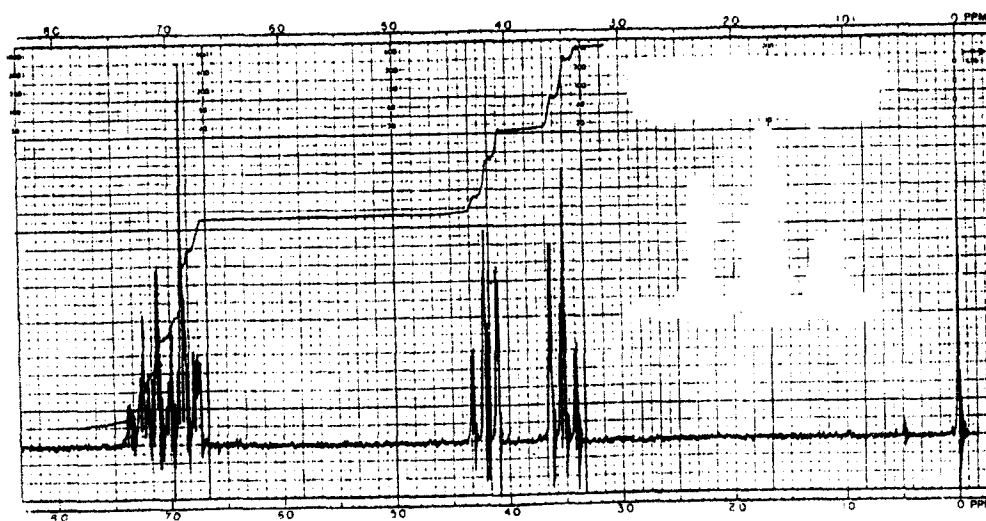
SEBATIAN 7A

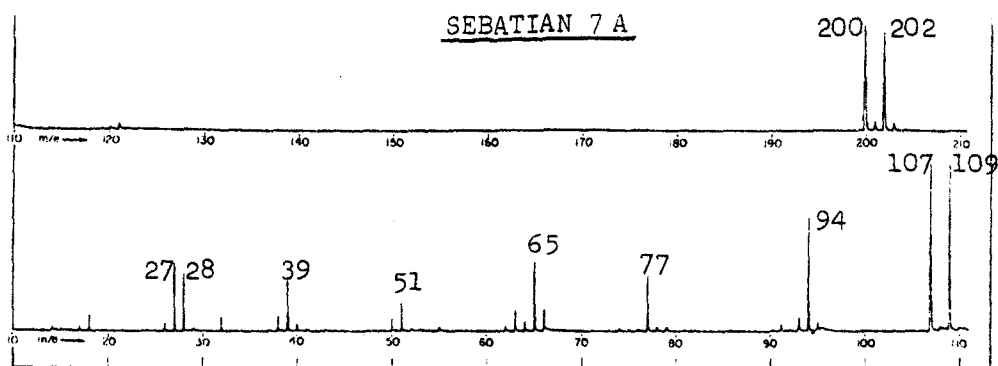
SPEKTRUM IR



DATA SPEKTRUM UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  219 nm ( $\epsilon$  7,700); 264(sh) nm ( $\epsilon$  1,100); 270 nm ( $\epsilon$  1,500); 277 nm ( $\epsilon$  1,230).

SPEKTRUM  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz)

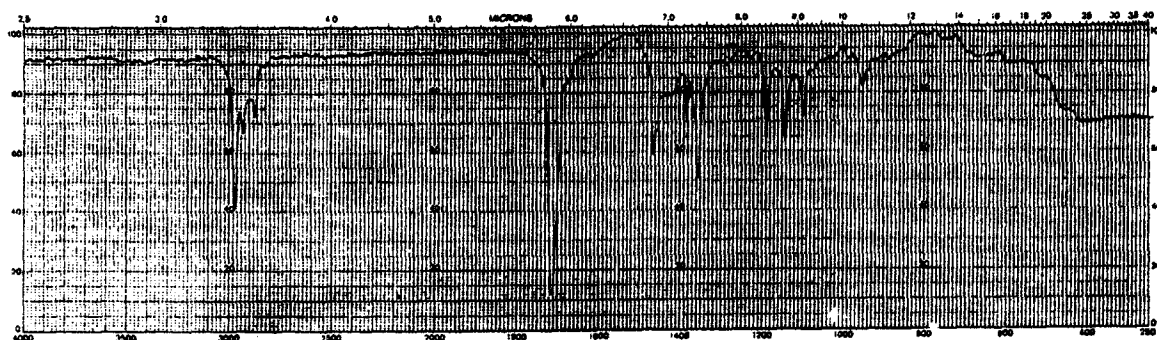




SPEKTRUM JISIM

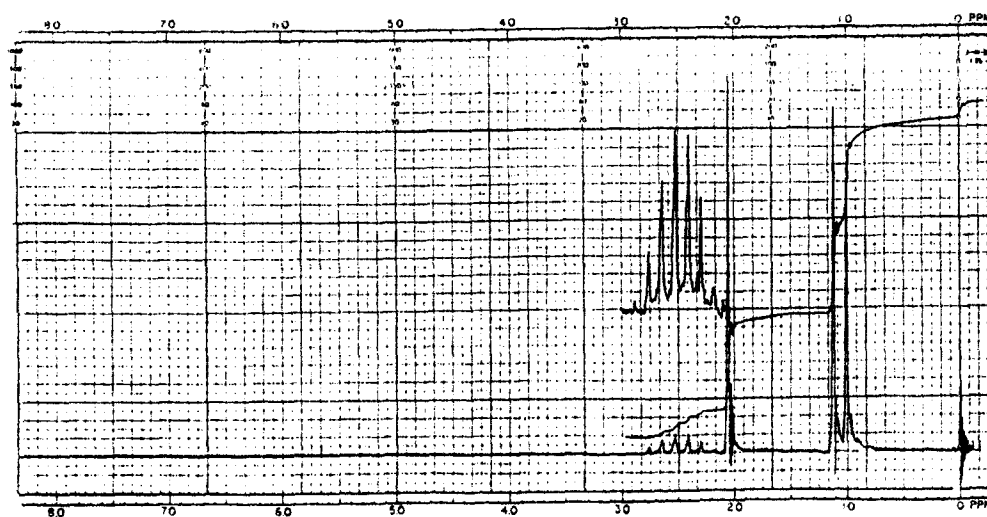
SEBATIAN 7 B

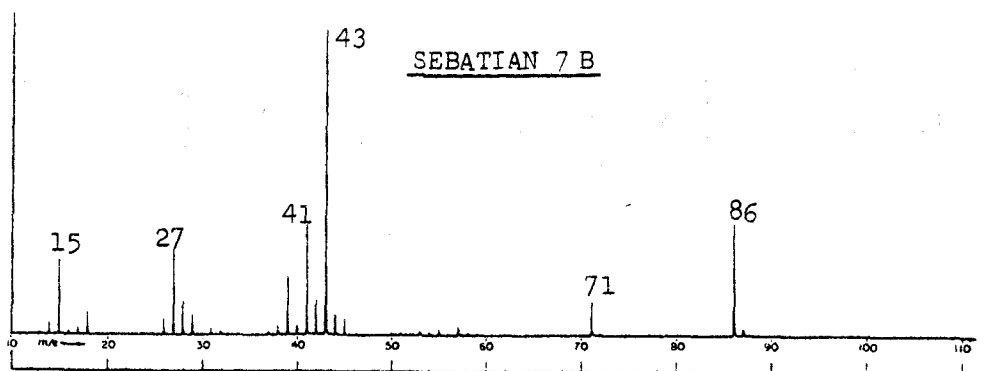
SPEKTRUM IR



DATA SPEKTRUM UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  280 nm ( $\epsilon$  21)

SPEKTRUM  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz)





SPEKTRUM JISIM

# KOE 352 - Spektroskopi Organik

<sup>1</sup> H NMR	δ (ppm)
RCH <sub>3</sub>	0.9
R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.3
R <sub>3</sub> CH	1.5
C = C - H	4.6 - 5.9
C ≡ C - H	2.0 - 3.0
Ar - H	6.0 - 8.5
Ar - C - H	2.2 - 3.0
C = C - CH <sub>3</sub>	1.7
H - C - F	4.0 - 4.5
H - C - Cl	3.0 - 4.0
H - C - Br	2.5 - 4.0
H - C - I	2.0 - 4.0
H - C - OH	3.4 - 4.0
H - C - OR	3.3 - 4.0
RCOO - C - H	3.7 - 4.1
H - C - COOR	2.0 - 2.2
H - C - COOH	2.0 - 2.6
H - C - C=O	2.0 - 2.7
R - CHO	9.0 - 10.0
R - OH	1.0 - 5.5
Ar - OH	4.0 - 12.0
C = C - OH	15 - 17
RCOOH	10.5 - 12.0
RNH <sub>2</sub>	1.0 - 5.0

Penyerapan Inframerah	cm <sup>-1</sup>
= C - H	3020 - 3080 (m)
= C - H	675 - 1000
C = C	1640 - 1680
≡ C - H	3300
≡ C - H	600 - 700
C ≡ C	2100 - 2260
Ar - H	3000 - 3100
Ar - H	675 - 870
C = C	1500 - 1600
O - H	3610 - 3640
O - H	3200 - 3600 (lebar)
C - O	1080 - 1300
C = O	1690 - 1760 (s)
O - H	2500 - 3000 (lebar)
C - O	1080 - 1300
C = O	1690 - 1760
N - H	3300 - 3500
C - N	1180 - 1360
- NO <sub>2</sub>	1515 - 1560
	1345 - 1385

<sup>13</sup> C NMR	δ (ppm)
C - I	0 - 40
C - Br	25 - 65
C - Cl	35 - 80
- CH <sub>3</sub>	8 - 30
- CH <sub>2</sub> -	15 - 55
- CH -	20 - 60
≡ C	65 - 85
= C	100 - 150
C - O	40 - 80
C = O	170 - 210
C (Ar)	110 - 160
C - N	30 - 65
C ≡ N	110 - 125

Perkiraan λ <sub>max</sub> bagi diena konjugat	nm
Nilai asas bagi diena homoanular	253
Nilai asas bagi diena heteroanular atau diena rantai terbuka	214
Tambahan untuk:	
C=C tambahan berkonjugat	+ 30
penukar ganti alkil atau baki gelang	+ 5
C=C eksosiklik	+ 5
penukar ganti berkutub:	
-OAc	+ 0
-OR	+ 6
-SR	+ 30
-Cl, -Br	+ 5
-NR <sub>2</sub>	+ 60

Berat Atom Tepat	
H	= 1.00794
C	= 12.01115
N	= 14.0067
O	= 15.9994
F	= 18.9984
Cl	= 35.4527
Br	= 79.9094
I	= 126.9045
Si	= 28.0855
P	= 30.9738
S	= 32.066

Perkiraan λ <sub>max</sub> bagi enon (karbonil taktepu)	nm
Nilai-nilai asas bagi :	
keton α,β-taktepu asiklik	215
keton α,β-taktepu gelang enam	215
keton α,β-taktepu gelang lima	202
aldehid α,β-taktepu	210
asid karboksilik α,β-taktepu	195
ester α,β-taktepu	195
Tambahan bagi:	
C=C tambahan berkonjugat	+ 30
diena konjugat homoanular	+ 39
C=C eksosiklik	+ 5
alkil atau baki gelang pada kedudukan:	
α	+ 10
β	+ 12
γ dan seterusnya	+ 18
Penukar ganti berkutub:	
- OH pada kedudukan:	
α	+ 35
β	+ 30
δ	+ 50
- OAc pada kedudukan:	
α, β, δ	+ 6
- OR pada kedudukan:	
α	+ 35
β	+ 30
γ	+ 17
δ	+ 31
- Cl pada kedudukan:	
α	+ 15
β	+ 12
- Br pada kedudukan:	
α	+ 25
β	+ 30
- NR <sub>2</sub> pada kedudukan	
β	+ 95